

北五味子和南五味子化学成分的比较分析^{*}

付善良, 陈波^{**}, 姚守拙

(湖南师范大学化学生物学及中药分析省部共建教育部重点实验室, 长沙 410081)

摘要 目的: 分析和比较北五味子和南五味子果实中的化学成分。方法: 采用微波辅助萃取(MAE)技术一次性同时提取北五味子和南五味子果实中的挥发性成分和木脂素成分, 对萃取液进行气相色谱-质谱分析。色谱条件: HP-5MS毛细管柱(30.0 m × 0.25 mm, 0.25 μm), 柱温: 初始温度为 50 ℃, 保持 2 min 以 5 ℃ · min⁻¹ 升至 180 ℃, 再以 30 ℃ · min⁻¹ 升至 240 ℃, 保持 10 min 后, 以 5 ℃ · min⁻¹ 升至 260 ℃, 10 ℃ · min⁻¹ 升至终温 280 ℃, 保持 20 min 分流进样, 分流比 20:1; 进样口温度 280 ℃; MS 检测器: 电离方式为 EI 离子源温度 230 ℃, 电子能量 70 eV。结果: 鉴定了北五味子和南五味子果实中的挥发性成分(主要为单萜类和倍半萜类及其含氧衍生物)和部分木脂素成分; 北五味子和南五味子果实中的化学成分及含量差异很大。结论: 该方法高效、快捷、简便、能耗低、节省溶剂, 可用于北五味子和南五味子药材中化学成分的快速分析。

关键词: 北五味子; 南五味子; 化学成分; 微波辅助萃取; 挥发性成分; 木脂素; 气相色谱-质谱

中图分类号: R917 文献标识码: A 文章编号: 0254-1793(2009)04-0524-08

Comparative analysis of chemical constituents in fruits of *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill and *Schisandra sphenanthera* Rehd et Wils^{*}

FU Shan-liang CHEN Bo^{**}, YAO Shou-zhuo

(Key Laboratory of Chemical Biology & Traditional Chinese Medicine Research (Hunan Normal University), Ministry of Education,

Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

Abstract Objective To simultaneously analyze and compare the volatile constituents and lignans component from the fruits of two traditional Chinese medicines *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill and *Schisandra sphenanthera* Rehd et Wils. **Methods** Samples of *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill and *Schisandra sphenanthera* Rehd et Wils were extracted by microwave-assisted extraction (MAE) method and analyzed by GC-MS. Chromatographic conditions were HP-5MS capillary column (30.0 m × 0.25 mm, 0.25 μm), column temperature programmed at 5 ℃ · min⁻¹ from 50 ℃ (hold for 2 min) to 180 ℃, next at 30 ℃ · min⁻¹ to 240 ℃ (hold for 10 min), then at 5 ℃ · min⁻¹ to 260 ℃ and finally at 10 ℃ · min⁻¹ to 280 ℃ (hold for 20 min), split injection split ratio 20:1, injector temperature 280 ℃; MS detector the ionization mode EI the source temperature 230 ℃, the electron energy: 70 eV. **Results** Volatile constituents (most of which are monoterpenes sesquiterpenes and their derivatives) and some lignans component were identified. The chemical constituents and their contents from the fruits of *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill and *Schisandra sphenanthera* Rehd et Wils were quite different from each other. **Conclusions** This method is proved to be efficient, rapid, simple, energy-saving and solvent-saving and quite suitable for rapid analysis of chemical constituents of *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill and *Schisandra sphenanthera* Rehd et Wils.

Key words *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill; *Schisandra sphenanthera* Rehd et Wils; chemical constituents; microwave-assisted extraction; volatile constituents; lignans; GC-MS

五味子是著名的滋补性中药, 因产地不同, 有南五味子和北五味子之分, 分别为木兰科植物华中五

* “973 中药药性成因研究”课题, 编号: 2006CB504701

** 通讯作者 Tel: (0731) 8865515 E-mail: dr_chenpo@vip.sina.com

五味子 *Schisandra sphenanthera* Rehd et Wils 和五味子 *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill 的干燥成熟果实^[1,2]。南五味子和北五味子的果实外形相似,都具有收敛固涩、益气生津、补肾宁心等功效,用于治疗肺虚喘咳、自汗、盗汗等症^[1,2],因而在中医传统用药时,南五味子和北五味子通用。然而传统认为北五味子的品质要高于南五味子,《本草纲目》上有“五味,今有南北之分,南产者色红,北产者色黑。入滋补药,必用北产者良”的记载。现代药理研究表明,南五味子和北五味子的主要药效成分都为脂溶性成分^[3~7]。目前,国内外有关北五味子和南五味子化学成分定性定量分析的报道比较多,大体可以分为两大类,即挥发性成分的分析 and 木脂素成分的分析。挥发性成分的分析大多是先用水蒸气蒸馏(SD)方法提取(所需时间长达数小时),然后用 GC-MS 联用技术分离鉴定;木脂素成分的分析大多采用 TLC 法鉴定,或用 HPLC 法定量分析。而同时分析其挥发性成分和木脂素成分的研究未见文献报道。本文采用微波辅助萃取(MAE)技术一次性同时提取了南五味子和北五味子果实中的挥发性成分和木脂素成分,并用 GC-MS 联用技术对萃取液进行了分析鉴定。该方法具有高效、快速,操作简便,能耗低,节省溶剂等优点。

1 仪器与试剂

Agilent 6890/5975A 型 GC-MS 联用仪(美国惠普公司);NIST05a 质谱数据库, Wiley7n 质谱数据库;GC-2010 气相色谱仪(日本岛津公司),配 FID 检测器;LC-10A 高效液相色谱仪(日本岛津公司),SPD-10AT VP 双泵单元,SPD-10AT VP 紫外检测器;FZ102 微型植物试样粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司);MARS-5 型微波消解仪(美国 CEM 公司);正己烷(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);甲醇(分析纯,天津市博迪化工有限公司)。

对照品五味子醇甲、五味子甲素、五味子乙素均购自中国药品生物制品检定所,批号依次为 110857-200507, 110764-200408, 110765-200508。

对照药材南五味子和北五味子购自中国药品生物制品检定所,批号分别为 121118-200502 和 120922-200505,分别产自辽宁、黑龙江、湖南的北五味子及产自陕西、湖北、广西的南五味子购自药材市场,产地信息由药材供应商提供,均由湖南师范大学生命科学院李建中教授鉴定。

南五味子和北五味子药材用微型植物试样粉碎机粉碎后过 0.9 mm 孔径筛。

2 试验方法

2.1 MAE 方法 称取粉碎后的南五味子和北五味子果实各 0.5 g 分别置于微波消解仪的熔样罐中,加入正己烷 5 mL,加压密封后,调微波功率 300 W,微波辐射 90 s,冷却后取出,转移至 50 mL 量瓶中,用正己烷定容至刻度,混匀。取上层清液过 0.45 μm 滤膜,取续滤液进样分析。若用于 HPLC 分析,可准确量取一定体积的续滤液,在水浴上用 N_2 流吹干,再用甲醇定容至原来体积,混匀后进样。

2.2 UE 方法 为了检验 MAE 方法的萃取效率,以超声波萃取(UE)方法^[1,2]作为参照方法,将 2 种方法的萃取产率进行比较。称取五味子粉碎样品 0.5 g 于 50 mL 量瓶中,加入甲醇约 40 mL,室温下超声(功率 250 W,频率 20 kHz) 40 min,取出冷却后加甲醇定容至刻度,混匀,过滤,取续滤液注入 HPLC 仪分析。

2.3 GC-MS 分析 GC-MS 用于同时比较分析不同产地的北五味子和南五味子微波萃取液中的挥发性成分和木脂素成分。优化的色谱条件如下:采用 HP-5 MS 毛细管柱(30.0 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μm);进样口温度为 280 $^{\circ}\text{C}$,分流比 20:1;载气(He), 1 mL $\cdot$ min⁻¹;柱温升温程序:初始温度为 50 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,以 5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 180 $^{\circ}\text{C}$,再以 30 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 240 $^{\circ}\text{C}$,保持 10 min 后,以 5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 260 $^{\circ}\text{C}$,10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至终温 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 20 min,进样量为 1 μL 。HP5975A 质谱检测器(MSD),离子源:EI 源,电子能量 70 eV,电子倍增器电压 1164.7 V,扫描范围 35~600 amu,四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$,离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$,界面温度 280 $^{\circ}\text{C}$,溶剂延迟时间:4 min。

2.4 GC-FID 分析 GC-FID 分析用于优化微波萃取参数及 3 种木脂素成分(五味子醇甲、五味子甲素和五味子乙素)的定量分析。优化的色谱条件如下:色谱柱为 HP-5 MS 毛细管柱(30.0 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μm);进样口温度为 280 $^{\circ}\text{C}$,分流比 10:1;载气(N_2), 0.8 mL $\cdot$ min⁻¹;柱温升温程序:初始温度为 200 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,以 2 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 10 min;检测器(FID): 300 $^{\circ}\text{C}$; H_2 流量: 47 mL $\cdot$ min⁻¹,空气流量: 400 mL $\cdot$ min⁻¹,尾吹: N_2 , 30 mL $\cdot$ min⁻¹;进样量为 1 μL 。

2.5 HPLC 分析 HPLC 分析用于与 GC 方法比较,以说明 GC 方法用于分析五味子中木脂素成分的可行性。优化的色谱条件如下:色谱柱为 Spherigel C₁₈ (200 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μm);流动相为乙腈-

水,梯度洗脱 (0~ 7 m in 乙腈 - 水比例保持恒定 为 60: 40 7~ 40 m in 乙腈 - 水的比例线性变为 70: 30 再在 1 m in 内线性降低至 60: 40 并保持恒定 5 m in 后 进下一个样品), 流速为 1 mL • m in^{- 1}; 紫外检测 波长为 254 nm; 进样量为 10 μL。

3 结果与讨论

3.1 南五味子和北五味子化学成分的比较

按“2.3”项所述的色谱条件,以 GC-MS法对 南五味子和北五味子对照药材微波辅助萃取液进行 分离,得到它们的总离子流图 (见图 1)。各成分的 定性依据 NIST05a和 Wiley7n 2个质谱数据库的检 索结果,结合人工谱图解析和标准对照品在相同色 谱条件下的保留时间及相关文献资料^[8~12]完成。 为便于比较 2种五味子果实的化学成分,将总离子 流图分成 3 个区: a 区 (保留时间为 4.0~ 29.8 m in), b 区 (保留时间为 29.8~ 38.0 m in)和 c 区 (保 留时间为 38.0~ 65.0 m in)。定性结果显示 a 区和 b 区为挥发性成分部分, a 区主要是单萜类和倍半萜 类化合物及它们的含氧衍生物; b 区主要是脂肪酸 及其酯类,包括棕榈酸、亚油酸、亚油酸甲酯、亚油酸 乙酯等; c 区主要是木脂素类成分。

从图 1可以看出,南五味子和北五味子对照药 材的 a 区都很复杂,但可以直接从谱图中看出两者 的化学成分存在明显差异。以 a 区总峰面积为 1, 用峰面积归一化法对 a 区各组分进行定量,计算各 组分的相对百分含量,结果见表 1。表 1 的数据显 示, 2种五味子的 a 区都是主要由单萜类和倍半萜

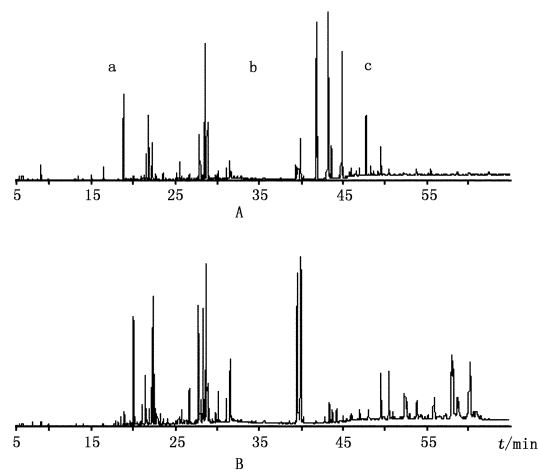


图 1 北五味子对照药材 (A)和南五味子对照药材 (B)的微波辅助 萃取液的 GC-MS 总离子流图

Fig 1 The total ion chromatograms of chemical constituents from the standard samples of *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. (A) and *Schisandra sphenanthera* Rehd. et Wils. (B)

类化合物以及它们的含氧衍生物组成。南五味子中 单萜类化合物及其衍生物较少,仅 3 种,且相对百分 含量之和较低,约占 a 区总峰面积的 0.50%; 而北 五味子则有 9 种,且相对百分含量较高,约占 a 区总 峰面积的 6.6% (见图 2),后者是前者的 10 倍以上, 这是 2 种五味子挥发性成分组成的一个明显差别。 从 2 种五味子的 a 区一共鉴定出 78 种化学成分, 其中共有成分为 18 种,除花侧柏烯 (cuparene)和 β- 雪松烯 (β- him achalene)为两者所共有且相对百分 含量均较大 (分别为 6.56%, 7.43%; 2.36%, 2.54%)外,其他成分及相对百分含量差异很大。

表 1 南五味子对照药材和北五味子对照药材的挥发性成分比较

Tab 1 Comparison of the volatile constituents from the standard samples of *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. and *Schisandra sphenanthera* Rehd. et Wils.

峰号 (peak No.)	t _R /m in	化合物 (compounds)	分子式 (molecular formula)	峰面积 (peak area) %	
				北五味 (<i>S. chinensis</i>)	南五味 (<i>S. sphenanthera</i>)
1	6.36	α-蒎烯 (α- pinene)	C ₁₀ H ₁₆	0.3888	—
2	6.75	莰烯 (camphene)	C ₁₀ H ₁₆	0.3706	—
3	7.53	β-蒎烯 (β- pinene)	C ₁₀ H ₁₆	0.1367	—
4	7.96	β-月桂烯 (β- myrcene)	C ₁₀ H ₁₆	0.154	0.2009
5	8.92	p-伞花烃 (p- cym ene)	C ₁₀ H ₁₄	1.952	—
6	9.03	D-苈烯 (D- limonene)	C ₁₀ H ₁₆	0.4912	0.2251
7	13.44	4- 萜品醇 (4- terpineol)	C ₁₀ H ₁₈ O	0.5407	—
8	15.06	3- 甲氧基- p- 对伞花烃 (3- methoxy- p- cym ene)	C ₁₁ H ₁₆ O	0.706	—
9	16.48	乙酸异冰片酯 (acetic acid 1, 7, 7- trimethyl- bicyclo [2. 2. 1] hept- 2- yl ester)	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	1.8213	0.0763
10	17.82	δ-榄香烯 (δ- elemene)	C ₁₅ H ₂₄	—	0.2603
11	18.20	α-萹澄茄油烯 (α- cubebene)	C ₁₅ H ₂₄	0.1464	0.2115

续表 1

峰号 (peak No)	t_R /m in	化合物 (compounds)	分子式 (molecular formula)	峰面积(peak area) %	
				北五味 (<i>S. chinensis</i>)	南五味 (<i>S. sphenanthera</i>)
12	18. 58	γ -榄香烯 (γ - Elemene)	$C_{15}H_{24}$	—	0. 4744
13	18. 68	(+)- 环异酒萜烯 [(+)- cycloisosativene]	$C_{15}H_{24}$	0 1035	—
14	18. 79	α - 依兰烯 (α - ylangene)	$C_{15}H_{24}$	12 162	0. 0769
15	18. 91	α - 柯巴烯 (α - copaene)	$C_{15}H_{24}$	—	0. 8673
16	19. 00	β - 葑烯茄油烯 (β - Cubebene)	$C_{15}H_{24}$	—	0. 1269
17	19. 15	α - 波旁烯 (α - Bourbonene)	$C_{15}H_{24}$	0 2051	0. 0825
18	19. 28	大叶香根烯 D (cecmacrene D)	$C_{15}H_{24}$	—	0. 1784
19	19. 60	异喇叭茶烯 (isolene)	$C_{15}H_{24}$	—	0. 2643
20	19. 86	α - 雪松烯 (α - cedrene)	$C_{15}H_{24}$	—	0. 1512
21	20. 04	别香树烯 (allo- aromadendrene)	$C_{15}H_{24}$	0 559	—
22	20. 05	α - 檀香烯 (α - santalene)	$C_{15}H_{24}$	—	7. 1611
23	20. 20	白菖油萜 (calarene)	$C_{15}H_{24}$	—	0. 5313
24	20. 15	2, 5- 二甲氧基- p - 伞花烃 (2, 5- dimethoxy- p - qumene)	$C_{12}H_{18}O_2$	0 4276	—
25	20. 35	罗汉柏烯 (thuipsene)	$C_{15}H_{24}$	0 1617	0. 3227
26	20. 45	香柠檬烯 (bergamotene)	$C_{15}H_{24}$	—	0. 156
27	20. 93	α - 蛇麻烯 (α - humulene)	$C_{15}H_{24}$	—	0. 3671
28	20. 97	β - 金合欢烯 (β - farnesene)	$C_{15}H_{24}$	0 4686	—
29	21. 08	1, 5- 杜松二烯 (1, 5- cadinadiene)	$C_{15}H_{24}$	—	1. 3933
30	21. 17	(+)- 表- 二环倍半水芹烯 [(+)- ϕi - bicyclo sesquiphellandrene]	$C_{15}H_{24}$	—	0. 101
31	21. 19	菖蒲二烯 (acoradiene)	$C_{15}H_{24}$	0 3496	—
32	21. 25	二- 表- α - 雪松烯 (di- ϕi - α - cedrene)	$C_{15}H_{24}$	0 6605	—
33	21. 42	(1S, 2R)- (-)- 2- 异丙基- 1- 乙烯基- p - 薄荷- 3- 烯 [p - menth- 3- ene- 2- isopropenyl- 1- vinyl-, (1S, 2R)- (-)-]	$C_{15}H_{24}$	—	3. 569
34	21. 53	β - 恰米烯 (β - chamigrene)	$C_{15}H_{24}$	4 3544	1. 5167
35	21. 64	α - 姜黄烯 (α - curcumenene)	$C_{15}H_{22}$	0 3765	0. 6154
36	21. 76	α - 芹子烯 (α - selinene)	$C_{15}H_{24}$	0 3543	0. 1081
37	21. 88	γ - 姜黄烯 (γ - curcumenene)	$C_{15}H_{24}$	9 9424	—
38	21. 95	2- tridecanone	$C_{13}H_{26}O$	1 2312	—
39	21. 95	γ - 依兰油烯 (γ - muurolene)	$C_{15}H_{24}$	—	1. 4935
40	22. 09	β - 雪松烯 (β - himachalene)	$C_{15}H_{24}$	2 3614	2. 5427
41	22. 17	α - 恰米烯 (α - chamigrene)	$C_{15}H_{24}$	1 0927	—
42	22. 18	elemene	$C_{15}H_{24}$	—	0. 3021
43	22. 24	花侧柏烯 (cuparene)	$C_{15}H_{22}$	6 5645	7. 4271
44	22. 44	γ - 杜松烯 (γ - cadinene)	$C_{15}H_{24}$	0 1863	9. 0702
45	22. 65	β - 倍半水芹烯 (β - sesquiphellandrene)	$C_{15}H_{24}$	0 8894	—
46	22. 65	β - 杜松烯 (β - cadinene)	$C_{15}H_{24}$	—	1. 223
47	22. 87	α - 长叶蕨烯 (α - longipinene)	$C_{15}H_{24}$	—	0. 886
48	22. 99	α - 杜松烯 (α - cadinene)	$C_{15}H_{24}$	—	0. 2102
49	23. 13	1(10), 3 8- 卡达三烯 [cadala- 1(10), 3 8- triene]	$C_{15}H_{22}$	—	0. 1775
50	23. 24	大叶香根烯 B (gemacrene B)	$C_{15}H_{24}$	—	0. 7788
51	23. 61	橙花叔橙 (nerolidol)	$C_{15}H_{26}O$	1 0333	0. 5222
52	23. 99	斯巴醇 (spathulenol)	$C_{15}H_{24}O$	—	0. 1791
53	24. 10	石竹烯氧化物 (caryophyllene oxide)	$C_{15}H_{24}O$	—	0. 4962

续表 1

峰号 (peak No)	<i>t_R</i> /m in	化合物 (compounds)	分子式 (molecular formula)	峰面积(peak area) %	
				北五味 (<i>S. chinensis</i>)	南五味 (<i>S. sphenanthera</i>)
54	25. 25	胡萝卜醇 (carotol)	C ₁₅ H ₂₆ O	0. 9763	0. 1391
55	25. 45	2- 异丙基 - 5- 甲基 - 9- 亚甲基 - 二环 [4. 4. 0] - 1- 癸烯 (bicyc [4. 4. 0] dec- 1- ene- 2- isopropyl- 5- methyl- 9- methylene-)	C ₁₅ H ₂₄	-	0. 8628
56	25. 48	三环 [4. 4. 0. 0(2. 7)] - 3- 癸烯 - 3- 甲醇 (tricyc [4. 4. 0. 0(2. 7)] dec- 3- ene- 3- methanol 1- methyl- 8- (1- methylethyl) -)	C ₁₅ H ₂₄ O	3. 3614	-
57	25. 7	α - 杜松醇 (α - cadinol)	C ₁₅ H ₂₆ O	0. 2124	-
58	25. 71	levomenol	C ₁₅ H ₂₆ O	-	0. 2852
59	25. 77	tau - muurolol	C ₁₅ H ₂₆ O	0. 4598	-
60	25. 78	表 - β - 檀香烯 (<i>phi</i> - β- santalene)	C ₁₅ H ₂₄	-	1. 6079
61	26. 39	α - 红没药醇 (α - bisabol)	C ₁₅ H ₂₆ O	0. 24	0. 4582
62	26. 70	α - 檀香醇 (α - santal)	C ₁₅ H ₂₄ O	-	3. 0305
63	27. 41	顺式 - 表 - β - 檀香醇 (<i>cis phi</i> - β- santalol)	C ₁₅ H ₂₄ O	-	0. 2595
64	27. 56	吉莉酮 (zierone)	C ₁₅ H ₂₂ O	0. 2146	-
65	27. 61	7- 乙酰基 - 2- 羟基 - 2- 甲基 - 5- 异丙基二环 [4. 3. 0]壬烷 (7- acetyl- 2- hydroxy - 2- methyl- 5- isopropyl bicyc [4. 3. 0]nonane)	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	0. 1914	-
66	27. 73	香柏酮 (nootkatone)	C ₁₅ H ₂₂ O	0. 503	-
67	27. 82	2- 亚甲基 - 6, 8, 8- 三甲基 - 三环 [5. 2. 2. 0(1, 6)] - 3- 十一醇 (tricyc [5. 2. 2. 0(1, 6)] undecan- 3- ol 2- methylene- 6, 8, 8- trimethyl)	C ₁₅ H ₂₄ O	-	9. 9269
68	27. 94	去羟香树烯 (dhydroaromadendrene)	C ₁₅ H ₂₂	8. 8636	-
69	27. 96	2- 苯基 - 3- 异丙基 - 环戊酮 (2- benzyl- 3- isopropyl- cyclopentanone)	C ₁₅ H ₂₀ O	-	1. 0808
70	28. 08	cedr- 8- en- 15- ol)	C ₁₅ H ₂₄ O	-	2. 3513
71	28. 29	2- (4a, 8- dimethyl- 1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 7- octahydro- naphthalen- 2- yl) - prop- 2- en- 1- ol	C ₁₅ H ₂₄ O	-	8. 1966
72	28. 46	长叶马鞭草烯酮 (longiverbenone)	C ₁₅ H ₂₂ O	-	1. 407
73	28. 56	4, 6, 6- trimethyl- 2- (3- methylbuta- 1, 3- dienyl) - 3- oxatricyclob[5. 1. 0. 0(2, 4)]octane	C ₁₅ H ₂₂ O	15. 503	1. 3831
74	28. 63	9- isopropyl- 1- methyl- 2- methylene- 5- oxatricyclob[5. 4. 0. 0(3, 8)]undecane	C ₁₅ H ₂₄ O	-	2. 9314
75	28. 70	tricyclob[4. 4. 0. 02, 7] dec- 3- ene- 3- methanol 1- methyl- 8- (1- methylethyl) -	C ₁₅ H ₂₄ O	-	10. 289
76	28. 72	3, 4, 4- trimethyl- 3- [(1e) - 3- methyl- 1, 3- butadienyl] bicyc [4. 1. 0] heptan- 2- one	C ₁₅ H ₂₂ O	4. 1795	-
77	28. 83	8- isopropenyl- 1, 3, 3, 7- tetramethyl- bicyclo[5. 1. 0] oct- 5- en- 2- one	C ₁₅ H ₂₂ O	7. 0951	2. 3955
78	28. 89	金合欢醇乙酸酯 (farnesyl acetate)	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	-	0. 4079

2种五味子的总离子流图的 b区基本相似, 质谱检索结果显示基本相同的化学成分, 主要为脂肪酸及其低级酯。

c区是 2种五味子化学成分对照鲜明的区域 (见图 3)。从图 3中可见, 北五味子和南五味子对照药材木脂素成分存在明显差异, 北五味子萃取液

中峰面积较大的峰为 3号、5号、7号峰, 而南五味子萃取液峰面积较大的峰为 1号和 2号峰。两者共有的峰仅 1号、2号、9号和 10号 4个峰, 且除 9号峰外, 其他各峰峰面积相差悬殊。根据五味子甲素、五味子乙素和五味子醇甲的对照品溶液 (将五味子醇甲、五味子甲素和五味子乙素对照品溶于甲醇, 配制

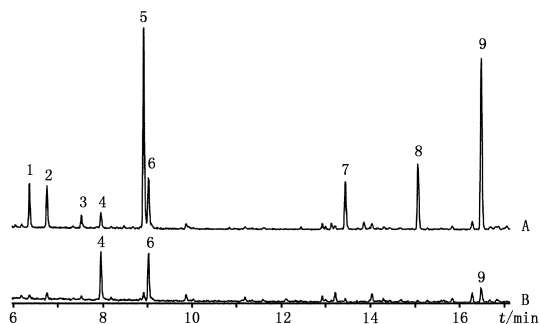


图 2 北五味子对照药材 (A) 和南五味子对照药材 (B) 单萜类成分的比较

Fig 2 Comparison of monoterpenoids component from the standard samples of *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill (A) and *Schisandra sphenanthera* Rehd et Wils (B)

1 α -蒎烯 (α -pinene) 2 莰烯 (camphene) 3 β -蒎烯 (β -pinene) 4 β -月桂烯 (β -myrcene) 5 p -伞花烃 (p -cymene) 6 D -苈烯 (D -limonene) 7 4-萜品醇 (4-terpineol) 8 3-甲氧基- p -对伞花烃 (3-methoxy- p -cymene) 9 乙酸异冰片酯 (acetic acid 1,7,7-trimethyl-bicyclo[2,2,1]hept-2-yl ester)

成浓度分别为 0.03776 0.06608 0.05704 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合溶液)在相同色谱条件下进样分析所得到的保留时间和质谱图,可以确定 2 号峰为五味子甲素, 3 号峰为五味子乙素, 5 号峰为五味子醇甲。再根据总离子流图中其他各峰的质谱图,借助质谱库中的标准谱图和相关文献资料^[8~11],可以确定 6 号峰为五味子丙素, 7 号峰为五味子醇乙, 9 号峰为五味子酯乙, 10 号峰为五味子酯丙。4 号峰与 3 号峰的质谱图很相似,通过改变柱温程序发现这 2 个峰很难完全分离,结合文献^[11,12],推测可能是五味子乙素的异构体戈米辛 (gomisin N)。1 号峰的质谱图与谱库中 6-澳白木脂素 (austrobaileignan 6) 的标准谱图比较相似,谱图匹配率为 80%,是否为 6-澳白木脂素有待于进一步确定。其他各峰受现有条件限制,尚不能定性。

综上所述,南五味子和北五味子都含有挥发性成分(萜类、脂肪酸及其衍生物)和木脂素成分,但它们的挥发性成分和木脂素成分的具体组成及其相对百分含量却存在很大的差异;南五味子中含有较高含量的五味子甲素,几乎不含五味子醇甲、五味子醇乙和五味子乙素等木脂素成分,而北五味子中含有较高含量的五味子醇甲、五味子醇乙和五味子乙素等,五味子甲素的含量则相对不高。这可能是南、北五味子既具有相似的药理功效,又在品质上存在差异的根本原因。

3.2 MAE条件的优化

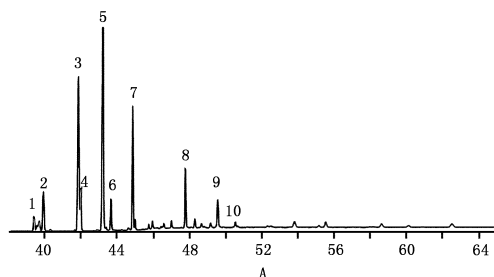


图 3 五味子对照药材 (A) 和南五味子对照药材 (B) 木脂素成分的比较

Fig 3 Comparison of lignans component from the standard samples of *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill (A) and *Schisandra sphenanthera* Rehd et Wils (B)

1 未鉴定 (unidentified) 2 五味子甲素 (deoxyschisandrin) 3 五味子乙素 (γ -schisandrin) 4 戈米辛 N (gomisin N) 5 五味子醇甲 (schisandrin) 6 五味子丙素 (wuweizisu C) 7 五味子醇乙 (wuweizichun B) 8 未鉴定 (unidentified) 9 五味子酯乙 (wuweizi ester B) 10 五味子酯丙 (wuweizi ester C) 11~19 未鉴定 (unidentified)

3.2.1 萃取溶剂的选择 本实验曾尝试使用乙酸乙酯、丙酮、乙醚、二氯甲烷、乙醇、甲醇和正己烷 7 种溶剂做为萃取剂,在其他条件一致的情况下(微波功率 300 W,辐射 1 min)提取并分析了辽宁产北五味子果实中的化学成分,根据萃取液中各组分的峰面积考察溶剂的优劣。结果显示,各种溶剂萃取液的组分峰面积差别不明显,正己烷和二氯甲烷萃取液各组分峰面积相对较大;极性较强的溶剂(甲醇、乙醇、丙酮)比极性较弱的溶剂(正己烷、乙醚、乙酸乙酯、二氯甲烷)的萃取液的色谱峰数目略多,但五味子醇甲、五味子醇乙的峰面积明显偏小,而其他主要峰的峰面积相差不大,原因尚不清楚。因二氯甲烷的毒性较大,且正己烷萃取液的挥发性成分部分与采用传统的 SD 方法得到的挥发性成分的 GC-FID 色谱图很相似(见图 4),故本实验最终选择正己烷作为萃取溶剂。

3.2.2 萃取时间的确定 以正己烷为萃取溶剂,微波功率设置为 300 W,分别对辽宁产五味子萃取 30 60 90 120 s,所得萃取液中各组分的峰面积以萃取 90 s 和 120 s 最大,故本实验选择 90 s 的萃取时间。

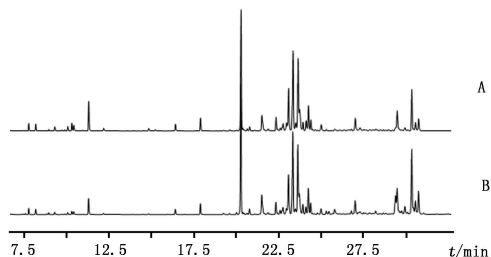


图 4 辽宁产北五味子果实微波辅助萃取挥发油部分 (B) 和水蒸气蒸馏法提取的挥发油 (A) 比较

Fig 4 Comparison of the volatile constituents from the fruits of *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. planted in Liaoning obtained by MAE method (B) and SD method (A)

3.3 MAE方法和UE方法的比较 为了考察 MAE 方法的萃取效果, 将 MAE 方法和 UE 方法进行对比, 用 HPLC 法 (色谱条件见“2.5”项) 分析了 2 种方法处理的辽宁五味子萃取液中的五味子醇甲、五味子甲素和五味子乙素 3 种木脂素成分的含量, 并进行了显著性分析, 结果显示, 2 种萃取方法所得到的五味子醇甲、五味子甲素和五味子乙素含量接近, 且 t 值均小于 $t_{0.05, 10}$ (2.23), 说明 2 种萃取方法之间不存在显著性差异, 但 MAE 方法将样品处理时间从 40 min 缩短到 90 s。

3.4 GC方法和HPLC方法的比较 五味子中木脂素成分含量的分析方法大多采用 HPLC 法。我们尝试用 GC-**FD** 方法定量分析了辽宁产五味子中五味子醇甲、五味子甲素和五味子乙素 3 种木脂素成分的含量, 色谱条件见“2.4”项。结果发现: 各木脂素成分色谱峰能较好地分离; GC-**FD** 方法测得的上述 3 种木脂素成分的含量分别为 0.898%, 0.104%, 0.253%, 与 HPLC 方法测得的结果 (分别为 0.900%, 0.101%, 0.250%) 相符, 说明 GC 分析数据可靠。

3.5 不同产地的北五味子和南五味子 MAE 萃取液 GC-MS 分析 以正己烷为萃取溶剂, 微波辐射功率为 300W, 辐射时间为 90 s 萃取了辽宁、黑龙江和湖南 3 个产地的北五味子, 陕西、广西和湖北 3 个产地的南五味子以及 2 个未知产地的北五味子和南五味子果实中的化学成分, 将萃取液在前述色谱条件 (“2.3”项) 下进样分析, 得到的 GC-MS 谱图见图 5。从图 5 中可以明显看出, 不同产地的北五味子和南五味子 (包括 2 个未知产地的) 的微波辅助溶剂萃取液的 GC-MS 图谱都与各自的对照药材相似。

4 结论

本文采用 MAE 技术在密闭容器内一次性同时

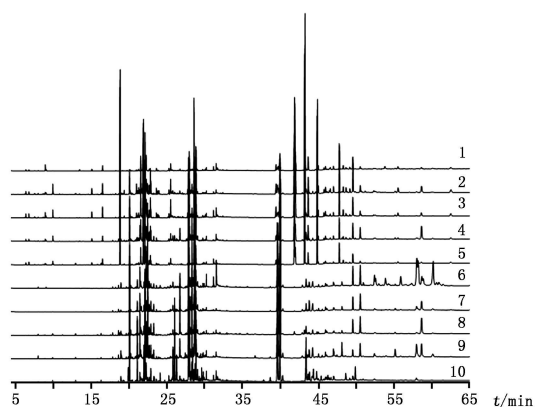


图 5 不同产地的北五味子和南五味子果实微波辅助萃取液的 GC-MS 图谱

Fig 5 The total ion chromatograms of chemical constituents from *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. and *Schisandra sphenanthera* Rehd. et Wils. from different regions

1~5. 为北五味子 (*Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill.): 1-对照药材 (standard sample) 2-辽宁 (Liaoning) 3-黑龙江 (Heilongjiang) 4-湖南 (Hunan) 5-未知产地 (unknown source) 6~10 南五味子 (*Schisandra sphenanthera* Rehd. et Wils.): 6-对照药材 (standard sample) 7-陕西 (Shaanxi) 8-广西 (Guangxi) 9-湖北 (Hubei) 10-未知产地 (unknown area)

提取了北五味子和南五味子果实中的挥发性成分和木脂素成分, 与中国药典的挥发性成分提取方法-SD 法和木脂素成分提取方法-UE 法相比, 具有样品量小, 节省溶剂量, 能耗低, 快速, 高效和操作简便等优点, 并可以同时处理多份试样, 特别适用于大量试样的快速分析; GC-MS 联用技术一次进样同时分析挥发油成分和木脂素成分与通常所采用的单独分析挥发性成分或单独分析木脂素成分相比, 具有省时、高效和操作简单等优点; 北五味子和南五味子的 GC-MS 总离子流图中各色谱峰分离良好, 可以对各组分峰进行定性鉴定和定量分析, 对于 2 种五味子药材的质量控制具有重要意义。

参考文献

- 1 ChP(中国药典). 2005 Vol II (一部): 169
- 2 ChP(中国药典). 2005 Vol II (一部): 44
- 3 LI X i o- g u a n g (李晓光), GAO Q i n (高勤), WENG W e n (翁文), et al The research development of active components and pharmacological function in *Schisandra chinensis* (五味子有效部位及其药理作用研究进展). *J Chin Med Mater* (中药材), 2005, 28 (2): 156
- 4 N I L i- d o n g (倪立东), C H E N Y a n- x i (陈延西). Researching survey of pharmacological function of *Schisandra chinensis* (Review) (五味子药理作用研究概况 (综述)). *J Jinan Univ (Med Ed)* (暨南大学学报 医学版), 1996, 17 (2): 125
- 5 Y A N G H u i- j i e (杨慧洁), Y A N G S h i- h a i (杨世海). Resear-

- hing survey of pharmacological function of *Schisandra chinensis* (五味子药理作用研究概况). *Renshen Yanjiu* (人参研究), 1999, 11 (4): 5
- 6 LIQiao - ru (李巧如). Progress in studies on pharmacological effect of *Schisandra chinensis* (五味子药理作用的研究进展). *Northwest Pharm J* (西北药学杂志), 1995, 10(1): 46
- 7 KEMing - qing (柯铭清). Physical and Pharmacological Properties of Efficient Components in Traditional Chinese Medicines (中草药有效成分理化与药理特性). Changsha (长沙): Hunan Science and Technology Press (湖南科学技术出版社), 1982. 541
- 8 XIANG Zhi - min (向智敏), LI Hui - lin (李会林), ZHANG Li (张骊). Study on supercritical carbon dioxide extract from *Schisandra chinensis* by gas chromatography - mass spectrometry (五味子超临界 CO₂ 提取物的气相色谱质谱分析). *Chin J Chromatogr* (色谱), 2003, 21(6): 568
- 9 CONG Pu - zhu (丛浦珠), SU Ke - man (苏克曼). Analytical Chemistry Manual (IX) (分析化学手册 (第九分册)). 2nd Ed (第二版). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2000. 928
- 10 CONG Pu - zhu (丛浦珠). The Application of Mass Spectrometry in Organic Chemistry of Natural Products (质谱学在天然有机化学中的应用). Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 1987. 812
- 11 GUAN Yan - li (官艳丽), CAO Pei (曹沛), YU Kai - bei (郁开北). Studies on the chemical constituents from the fruit of *Schisandra chinensis* (北五味子化学成分的研究). *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2006, 7(2): 185
- 12 Opletal Lubomir, Sovova Helena, Bartlova Milena. Dibenzo[a, c] cyclooctadiene lignans of the genus *Schisandra*: importance, isolation and determination. *J Chromatogr B*, 2004, 812(1-2): 357

(本文于 2008 年 3 月 11 日修改回)

热分析在药物及药用材料中的应用学术研讨会征文通知

随着现代科学仪器的发展,热分析在药物及药用材料领域中的应用越来越广泛,中国药典、日本药局方、美国药典、英国药典 2009 年版均收录了热分析方法。在化学药物、生化药物、抗生素、中药化学、药物包装材料、药物质量评价、新药研究中处方筛选及有关制剂的质量分析等方面,热分析法都起着非常重要的作用。为此,药物分析杂志编委会定于 2009 年第四季度在苏州召开全国药物分析及药用材料热分析法学术研讨会。此次会议由江苏省热分析专业委员会协办,会上拟请有关专家作专题报告,并开展有关专题讨论。现将会议征文及有关事宜通知如下:

一、征文内容

热分析法在药物研究中的应用;热分析法在药物检验中的应用;热分析法在化学药物、生化药物、抗生素、中药化学及对照品、标准品中的应用;在药物制剂、药用辅料及药物包装材料中的应用;热分析仪器最新进展。

二、论文撰稿要求

- 1 论文应是未公开发表的。综述文章一般不超过 5000 字;研究论文一般不超过 3000 字;每篇文章需附 800 字摘要。并登录 www.ywfxzz.cn 网上投稿(注:“期刊栏目”请选“2009 热分析会议征文”)。
- 2 论文格式请按药物分析杂志 2009 年第一期稿约要求书写;稿件可打印在 A4 上。
- 3 每篇稿件需附单位介绍信及 50 元稿件处理费。
- 4 征文截止日期 2009 年 8 月 30 日(以邮戳为准)。
- 5 论文将在 2009 年药物分析论坛上进行交流,经专家审定后在本刊发表,并酌收版面费。论文是否刊用,一律不退稿,请自留底稿。

三、投稿方式及联系人

- 1 邮寄:邮编 100050 地址:北京天坛西里 2 号中国药品生物制品检定所内药物分析杂志编辑部
- 2 网址: <http://www.ywfxzz.cn>
- 3 电话: (010) 67095201; 传真: (010) 67012819 联系人: 刘小帅
- 4 来稿应注明“会议征文”字样,以便与其他投稿区别,谢谢合作

药物分析杂志编辑部